Versuche

zur

Synthese von Harnstoffderivaten

mit Hülfe von Diaminen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Koch
aus Güstrow.

Erlangen 1887.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Versuche

zur

Synthese von Harnstoffderivaten

mit Hülfe von Diaminen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Koch
aus Güstrow.

Erlangen 1887.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0168

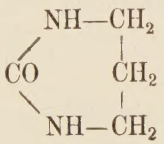
Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Fischer unternommen, und im hiesigen Universitätslaboratorium durchgeführt.

Möge es mir gestattet sein, meinen hochverehrten Lehrern, dem Herrn Prof. Dr. E. Fischer und Herrn Dr. O. Fischer, für die mir bei Vollendung meiner Studien und bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Erlangen, im Mai 1885.

Der Verfasser.

Trotz der vielen Arbeit, die schon auf die Erforschung der Harnsäure und ihr nahe stehender Körper verwendet wurde, und trotzdem man die Constitutionsformel dieser Körper mit ziemlicher Sicherheit feststellen konnte, sind die synthetischen Versuche in dieser Reihe nur von dürftigem Erfolge gewesen. Sieht man von der, von Horbaczewski[1]) publicirten, Synthese der Harnsäure ab, welche noch in mancher Beziehung räthselhaft, und nichts weniger als eine glatt verlaufende Reaction ist, so bleiben nur noch die Synthesen der einfacher zusammengesetzten Parabansäure, Alloxan, Malonylharnstoff, Hydantoïn und Allantoïn. Keiner dieser Körper enthält aber die in der Harnsäure und in Xanthinkörpern gleichzeitig vorhandenen beiden Harnstoffreste und die aus drei Atomen bestehende Kohlenstoffgruppe. Um die Schwierigkeit gerade Körper dieser Art synthetisch zu gewinnen, zu umgehen, schien es angezeigt, Produkte zu verwenden, welche die Kohlenstoffgruppe mit Stickstoff verbunden, bereits enthalten. Diese Betrachtung war der Grund, das bisher noch unbekannte Trimethylendiamin darzustellen und seine Umwandlung in Harnstoffderivate zu versuchen. Wie weiter unten beschrieben wird, ist es in der That gelungen, ein Produkt zu erhalten, das den Kohlenstoff-Stickstoff-Ring des Alloxans enthält. Es ist dies der Trimethylenharnstoff von der Formel:



der also ein völlig reducirtes Alloxan darstellt.

1) Monatshefte für Chemie. 1882. pag. 796.

Trimethylendiamin.

Für die Darstellung von Diaminen der Fettreihe ist am geeignetsten das zuerst von Cloëz[1]) angewendete Verfahren der Einwirkung von Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung auf die Dihalogenadditionsprodukte der Alkylene. Diese Methode wurde später von A. W. Hofmann[2]) und von Kraut[3]) angewendet und verbessert. G. Niederist[4]) versuchte ferner auch in derselben Weise das Trimethylendiamin dazustellen. Wie es mir scheint, hat er sich jedoch die Erfahrungen Kraut's nicht zu Nutze gemacht, dass es wesentlich auf den grossen Ueberschuss von Ammoniak bei dieser Reaction ankommt. Nach sehr vielen Versuchen, die ich in dieser Richtung anstellte, bin ich schliesslich bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, weil es am bequemsten auszuführen ist und die beste Ausbeute liefert.

1200—1300 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigten Alkohols werden mit 100 gr Trimethylenbromid in Sektflaschen einige Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach drei bis vier Tagen ist die Reaction in der Regel beendet. Um sich hiervon zu überzeugen, dampft man eine Probe auf dem Wasserbade ein. Der dann bleibende Rückstand muss sich in Wasser vollkommen klar lösen. Ist dieses nicht der Fall, so lässt man es noch einige Tage stehen.

Die Bildung von Bromammonium in der alkoholischen Lösung wurde niemals beobachtet. Dieselbe bleibt entweder vollständig klar, oder scheidet an den Wänden der Flaschen einen dünnen weissen Niederschlag ab, der aber mit Nessler's Reagens eine rein weisse Fällung giebt, mithin kein Ammoniak enthält.

Die gesammte alkoholische Flüssigkeit wird nun der Destillation unterworfen. Dabei geht das überschüssige Am-

---

1) Jahresbericht 1853. pbg. 468.
2) Berl. Ber. IV. 666.
3) Liebig's Annalen 212. pag 2 1 u. ff.
4) Monatshefte f. Ch. 1882. pag. 838 ff.

moniak weg, das mit Vortheil zur Sättigung einer weiteren Portion Alkohol verwendet wird, da mit ihm immer Spuren des Diamins übergehen. Bei einer gewissen Concentration scheidet die Flüssigkeit eine reichliche Menge von Trimethylendiaminhydrobromat als weisse krystallinische Masse ab. Man filtrirt nun, dampft die Mutterlauge bis zur breiartigen Consistenz ein, und saugt nach dem Erkalten die Salzmasse auf der Pumpe ab.

Die braun gefärbte Mutterlauge enthält so geringe Mengen des Trimethylendiaminsalzes, dass ihre weitere Verarbeitung nicht mehr lohnt.

Die Salzmasse enthält neben Trimethylendiaminhydrobromat noch Bromammonium und die Salze complicirter Basen. Zur Abscheidung der letzteren wird das Rohprodukt mit Kalilauge übersättigt und destillirt. Bei dieser Operation ist es zweckmässig, das Destillationsgefäss im Oelbad, zum Schluss auf 200—210°, zu erhitzen. Denn bei höherer Temperatur, wie sie beim Erhitzen über freier Flamme sich leicht einstellt, ist die Gefahr vorhanden, dass die complicirten Basen, welche dem rohen Diamin beigemengt sind, sich zersetzen, und dabei flüchtige Produkte bilden, die später die Reinigung des Diamins sehr erschweren.

Zunächst geht nun bei der Destillation neben dem Diamin auch Ammoniak über. Man wechselt die Vorlage, wenn eine Probe des Destillats durch Nessler's Reagens vollkommen weiss gefällt wird. Dieser Vorlauf enthält, wie schon gesagt, nicht unbedeutende Mengen des Diamins, das man leicht von dem Ammoniak trennt, indem man die Flüssigkeit solange am Rückflusskühler kocht, bis eine Probe durch Nessler's Reagens ebenfalls rein weiss gefüllt wird. In einer Stunde ist das Ammoniak in den meisten Fällen vollständig verjagt; dann vereinigt man den Vorlauf mit dem Hauptdestillate.

Dieses wird mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure scheidet sich dann das Hydrochlorat des Trimethylendiamins in prachtvollen, wasserhellen Säulen ab.

Zur Gewinnung des freien Diamins wird das reine krystallisirte salzsaure Salz fein zerrieben und mit so viel concentrirter Kalilauge übergossen, dass ein dicker Brei entsteht. In diesen trägt man langsam, unter Umschütteln und Umrühren, fein gepulvertes Aetzkali ein. Dabei erwärmt sich das Gemisch stark, und die Base scheidet sich zum Theil als Oel ab. Dasselbe ist aber so in die Salzmasse eingebettet, dass eine mechanische Scheidung, zumal bei kleineren Mengen nicht möglich ist. Man destillirt daher das ganze Gemisch aus dem Oelbad, dessen Temperatur man von 145—150°, wo die ersten Tropfen übergehen, allmählich bis auf 200—210° steigert. Das Destillat stellt noch ein Gemisch der Base mit Wasser dar. Versetzt man dasselbe mit festem gepulvertem Aetzkali, so scheidet es sich in eine wässrige und eine ölige Schicht. Die letztere wird abgehoben, und zuerst über festem gepulvertem Aetzkali und dann über Bariumoxyd getrocknet und destillirt. Für die Analyse und die Bestimmung des Siedepunkts wurde das Destillat nochmals mit Bariumoxyd versetzt, mit diesem zwei Stunden auf ungefähr 80° erwärmt, und dann noch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt.

Der Siedepunkt der so gereinigten Base liegt bei 137° c (uncorrig.) bei einem Luftdruck von 738 mm. Bei der Elementaranalyse im Bajonnettrohr gab dieselbe folgende Zahlen:

0,1741 gr Substanz gab 0,3100 gr Kohlensäure und 0,2145 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_6(NH_2)_2$
C. 48,5	48,6 pCt.
H. 13,7	13,5 pCt.

Das Trimethylendiamin ist eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, welche mit dem Aethylen- und dem α-Propylendiamin die grösste Aehnlichkeit besitzt. In Kohlensäure haltiger Luft verwandelt sie sich bald in das feste Carbonat. Diese Kohlensäureabsorption ist so heftig, dass bei den Versuchen eine Stickstoffbestimmung nach Dumas auszuführen, das Quecksilber und die Kalilauge stets in

das Rohr zurückstiegen, sobald das Diamin durch die Hitze aus dem Wägeröhrchen hinaus in die Kohlensäureatmosphäre getrieben wurde.

An feuchter Luft raucht die freie Base. Mit wenig Wasser zusammengebracht bildet sie unter starker Erwärmung ein öliges Gemisch, das höchst wahrscheinlich Hydrate enthält. Diese letzteren scheinen jedoch nicht so beständig zu sein, wie das Hydrat des Aethylendiamins, da dieses erst durch metallisches Natrium völlig entwässert wird, was beim Trimethylendiamin schon durch Bariumoxyd erreicht wird, wie die oben angeführte Analyse beweist. Mit Alkohol ist die Base in jedem Verhältnisse mischbar; in Aether, Chloroform und Benzol löst sie sich dagegen nur wenig. Gummi und Korke werden durch die wasserfreie Verbindung besonders in der Wärme sehr rasch angegriffen.

Wie zu erwarten war, bildet die Base Salze mit zwei Aequivalenten Säure. Das

Trimethylendiaminhydrochlorat,
$C_3H_6(NH_2HCl)_2$

wird erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung der Base mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in glasglänzenden, grossen Säulen mit schiefer Endfläche aus. Eine alkoholische Lösung der Base lässt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure das Salz in schönen, weissen Nädelchen ausfallen. Ein auf diese Weise erhaltenes Produkt wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, zwei Stunden bei 100° getrocknet und zur Analyse verwendet.

0,1924 gr Substanz gaben bei der Verbrennung im offenen Rohr 0,1746 gr Kohlensäure und 0,1420 gr Wasser.

0,166 gr Substanz gaben 26,616 ccm Stickstoff bei 741 mm Luftdruck und 10° C.

0,1175 gr Substanz lieferten bei direkter Fällung der wässrigen Lösung 0,2305 gr Chlorsilber.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_6(NH_2HCl)_2$
C. 24,7	24,5 pCt.
H. 8,2	8,16 „
N. 18,7	19,0 „
Cl. 48,5	48,3 „

Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol selbst in der Hitze schwer löslich, und in Aether unlöslich. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des Salzes scheidet sich das

Platindoppelsalz

$C_3H_6(NH_2HCl)_2PtCl_4$

als gelbes krystallinisches Pulver aus. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in prächtigen, hellrothen, glänzenden Prismen. Dieselben haben die obige Zusammensetzung, wie sich aus der Platinbestimmung ergiebt:

0,4877 gr Substanz hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,1955 gr Platin.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_6(NH_2HCl)_2PtCl_4$
Pt. 40,1	40,3 pCt.

Das

Trimethylendiaminhydrobromat

hat ganz ähnliche Eigenschaften wie das Hydrochlorat, wird auch auf dieselbe Weise erhalten.

0.0985 gr Substanz lieferten 0,1557 gr Bromsilber.

0,184 gr Substanz gaben 0,2935 gr Bromsilber.

0,5614 gr Substanz gaben 0,308 gr Kohlensäure u. 0,256 gr Wasser.

0,3126 gr Substanz gaben 31,208 (corr.) ccm Stickstoff bei 12° C. und 745 mm Druck.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_6(NH_2HBr)_2$
Br. 67,3; 67,8	67,8 pCt.
C. 14,96	15,2 „
H. 5,06	5,08 „
N. 11,6	11,8 „

Das

neutrale Sulfat und das Nitrat

werden auf ähnliche Weise erhalten, wie die vorhergenannten Salze. Ersteres krystallisirt in Blättchen, letzteres in warzenförmig gruppirten Nadeln. Beide sind sehr kygroskopisch. Das

Pikrat

fällt als gelber, voluminöser Niederschlag aus, wenn man die Base oder ihre Salze mit Pikrinsäure in wässriger oder alkoholischer Lösung zusammenbringt. Selbst bei ziemlich starker Verdünnung entsteht noch deutliche Trübung. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt das Salz beim Erkalten in drusenförmig aneinander gelagerten mikroskopischen Krystallen. Beim Erhitzen auf ungefähr 200° C. zersetzt es sich unter Ausstossung eines gelbgrünen Dampfes.

Die wässrige Lösung der Base zeigt folgende Reactionen:

In Kobaltnitratlösung erzeugt sie einen grünblauen Niederschlag, der sich im Ueberschuss mit rothbrauner Farbe löst; beim Kochen geht die Farbe in roth über, während sich gleichzeitig ein geringer Niederschlag abscheidet.

Aus Eisenchloridlösung fällt dieselbe Lösung sofort Hydroxyd.

Mit Quecksilberchlorid giebt sie einen weissen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der in Wasser nahezu unlöslich ist.

In einer Lösung von Silbernitrat entsteht auf Zusatz der obigen Lösung, gerade wie durch Ammoniak, zuerst eine braunschwarze Trübung, beim Ueberschuss farblose Lösung.

Mit Kupfersulfat entsteht zuerst eine bläulichgrüne Fällung und beim Ueberschuss eine tief blaue, klare Lösung. Aus dieser scheidet sich auf Zusatz von Alkohol ein blauviolett gefärbtes Salz aus.

Vermischt man die neutrale Lösung des Hydrochlorats mit einer neutralen Lösung von Natriumnitrit, so findet anscheinend keine Reaction statt; selbst in der Wärme ist kaum Gasentwicklung zu beobachten; fügt man aber zu der

mässig warmen Lösung einen Tropfen Säure, so beginnt sofort eine stürmische Gasentwickelung.

Aethyljodid wirkt schon in der Kälte lebhaft auf die wasserfreie Base ein, und es entsteht ein Brei von jodwasserstoffsauren Salzen.

Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge giebt die Base keine deutliche Isonitrilreaction.

Gegen Aethyloxalat verhält sich die Base ebenso wie das Aethylendiamin. Bei der Einwirkung scheidet sich ein weisser, in Alkohol sehr schwer löslicher Körper ab.

Die beim Zusammenbringen der Base mit Aethylcarbonat und Aethylchlorocarbonat entstehenden Produkte werden weiter unten beschrieben.

Auch Schwefelkohlenstoff wirkt heftig auf das Diamin ein, doch sind die Produkte dieser Reaction noch nicht näher untersucht.

Mit Nessler's Reagens geben die Salze, sowohl wie die freie Base rein weisse Niederschläge, die bisweilen nach längerem Stehen krystallinisch werden.

Kaliumwismuthjodid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen einen prachtvoll roth gefärbten Niederschlag, der sich aus schwach angesäuertem heissem Wasser beim Erkalten in grösseren Blättchen abscheidet.

Trimethylendicarbamid.

Die Wöhler'sche Synthese des Harnstoffs ist bekanntlich auch anwendbar bei organischen Aminen und Polyaminen. So hat zum Beispiel Volhard[1]) aus dem Aethylendiamin durch Einwirkung von Cyansäure den Aethylenharnharnstoff von der Formel $C_2H_4(NH—CO-NH_2)_2$ dargestellt.

Genau nach demselben Verfahren lässt sich nun auch das Trimethylendiamin in das entsprechende Dicarbamid umwandeln nach der Gleichung:

$$C_3H_6(NH_2CNOH)_2 = C_3H_6(NH—CO—NH_2)_2$$

Man löst ein Molekül Trimethylendiaminhydrochlorat und zwei Moleküle Kaliumcyanat einzeln in Wasser, vermischt

1) Liebig's Annalen 119 pag. 348 u. ff.

die beiden Lösungen, und dampft dieselben auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Extrahirt man dann den Rückstand einige Male mit absolutem Alkohol, so erhält man in der alkoholischen Lösung einen Harnstoff, der nach dem Einengen der Flüssigkeit beim Erkalten in feinen, weissen Nädelchen krystallisirt.

Auf diese Weise konnte ich den Harnstoff jedoch nicht ganz chlorfrei erhalten, zumal da die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materials ein öfteres Umkrystallisiren nicht erlaubte.

Auch bei Anwendung von Diaminsulfat und Kaliumcyanat erhielt ich den Harnstoff ebenfalls nicht ganz rein, wie die folgenden Analysen eines so dargestellten Präparates zeigen.

0,1215 gr Substanz lieferten 0,084 gr Wasser und 0,1705 gr Kohlensäure.

0,0515 gr Substanz gaben 16,6 ccm Stickstoff bei 19° C. und 742 mm Druck.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_6(NHCONH_2)_2$
C. 38,2	37,5 pCt.
H. 7,6	7,5 „
N. 36,1	35,0 „

Das Präparat hatte einen ziemlich constanten Schmelzpunkt von 182–183° C.

Bessere Resultate lieferte die folgende Methode.

Trimethylendiaminhydrochlorat wird mit überschüssigem, frisch dargestelltem Silbercyanat auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe der Lösung keine Chlorreaction mehr zeigt. Dieser Punkt ist nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden in den meisten Fällen erreicht. Man filtrirt und befreit die Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von den Spuren des in Lösung befindlichen Silbers. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nachdem der grösste Theil des Lösungsmittels abdestillirt ist, krystallisirt der Harnstoff beim Erkalten in schön weissen Nädelchen aus. Dieselben zeigen nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen im Vacuum

über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 182°, und gaben bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1165 gr Substanz gaben 0,1615 gr Kohlensäure und 0,079 gr Wasser.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_6(NH—CO—NH_2)_2$
C. 37,8	37,5 pCt.
H. 7,5	7,5 „

Der Harnstoff ist sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig; nur schwierig in Alkohol und Aethylacetat; so gut wie unlöslich in Aether, Ligroïn, Chloroform und Methylalkohol.

Trimethylendiurethan.

Lässt man auf das freie Trimethylendiamin Aethylchlorocarbonat einwirken, so findet eine heftige Reaction statt. Um dieselbe zu mässigen, operirte ich in absolut-ätherischer Lösung. Aethylchlorocarbonat wird, gelöst in dem 10—15-fachen Gewicht absoluten Aether, mit einer ätherisch-alkoholischen Lösung von Trimethylendiamin so lange versetzt, bis eine filtrirte Probe der Lösung weder durch das Diamin noch durch Aethylchlorocarbonat weiter gefällt wird. Der gebildete, krystallinische Niederschlag besteht aus reinem salzsaurem Trimethylendiamin, wie die folgenden Analysen beweisen, die mit einem Präparat ausgeführt wurden, das einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt war.

0,1575 gr Substanz lieferten 25,8 ccm Stickstoff bei 10° C. und 736 mm Druck.

0,191 gr Substanz gaben bei direkter Ausfällung aus der wässrigen Lösung 0,3748 gr Chlorsilber.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_6(NH_2HCl)_2$
N. 19,0	19,0 pCt.
Cl. 48,5	48,3 „

Die vom salzsauren Diamin abfiltrirte Lösung wird nun durch Abdestilliren auf dem Wasserbad vom Aether und Alkohol befreit. Es bleibt dabei ein farbloses Oel zurück, das

nach einiger Zeit, schneller in einer Kältemischung erstarrt. Für die Analyse wurde der so erhaltene Krystallkuchen nochmals in absoluten Aether gelöst, und die Lösung durch frisch geglühtes Kaliumcarbonat getrocknet. Nach 12stündigem Stehen wurde von der Potasche abfiltrirt, und der Aether wieder abdestillirt. Der nach dem Erkalten gebildete Krystallkuchen wurde zerrieben, und 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Präparat zeigte jetzt den Schmelzpunkt 41—42°, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1485 gr Substanz gaben 17,3 ccm Stickstoff bei 15° C. und 740 mm Druck.

0,2345 gr Substanz gaben 0,176 gr Wasser und 0,4290 gr Kohlensäure.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_6(NHCOOC_2H_5)_2$
N. 13,2	12,8 pCt.
C. 49,8	49,5 „
H. 8,3	8,2 „ .

Das Trimethylendiurethan ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol; etwas schwerer in Ligroïn; in Wasser gebracht schwimmt es bald als Oel auf demselben. In Säuren ist es ebenfalls löslich, und wird aus dieser Lösung durch Alkalien wieder als Oel abgeschieden. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten des Aethers in schönen farblosen Prismen ab.

Das Urethan lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren. Es siedet bei 30 mm Druck constant bei 209—210° C. Das Destillat erstarrt nach einiger Zeit wieder, und zeigt nach dem Trocknen im Vacuum ebenfalls den Schmelzpunkt41 —42°.

Trimethylenharnstoff.

Versucht man das Trimethylendiurethan bei gewöhnlichem Luftdruck zu destilliren, so steigt das Thermometer, sobald das Sieden der Flüssigkeit beginnt, sehr schnell bis über 200° C. Plötzlich tritt dann eine sehr stürmische Gasentwicklung ein, und der Inhalt des Kolbens erstarrt zu einer

schwach gefärbten, sehr porösen Masse [1]). Das Destillat wird nur in sehr geringer Menge erhalten. Es ist kein unverändertes Urethan, da es selbst nach längerem Stehen, zeitweise in der Kältemischung, nicht erstarrt. Es ist wasserhell und riecht deutlich nach Aethylcarbonat.

Der feste Rückstand im Kolben ist kein einheitliches Produkt. Er fängt bei 100° an zu erweichen und ist bei 300° noch nicht vollständig geschmolzen. Aus dem Gemenge wurde ein Körper isolirt, welcher identisch ist mit dem später beschriebenen Trimethylenharnstoff. Derselbe geht beim Auskochen des Rohprodukts mit Alkohol in Lösung und krystallisirt daraus in feinen Nädelchen, die nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 257° zeigten, und bei der Stickstoffbestimmung folgendes Resultat lieferten.

0,126 gr Substanz gab 30,2 ccm Stickstoff bei 12° C. und 746 mm Druck.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_6(NH)_2CO$
N. 27,9	28 pCt.

Demnach zerfällt das Trimethylendiurethan in der Hitze wenigstens zum Theil in Trimethylenharnstoff und Aethylcarbonat nach der Gleichung:

$$C_3H_6\begin{matrix}NH\,CO\,OC_2H_5\\NH\,CO\,OC_2H_5\end{matrix} = C_3H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}CO + CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Um den Harnstoff in etwas grösserer Menge darzustellen, ging ich von dem Aethylcarbonat aus.

Eine genau abgewogene Menge (1 Molekul) Trimethylendiamin wurde mit 1 Molekül Aethylcarbonat in ein Glasrohr eingeschmolzen, und dieses mit einer Metallhülse umgeben, im Oelbad während 5—6 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres zeigte sich ein geringer Druck. In demselben hatte sich eine nicht unbedeutende Masse prachtvoller weisser Nadeln abgeschieden. Dieselben

---

1) Bei Anwendung sehr geringer Mengen (bis 0,3 gr des Urethans ist es mir gelungen, dasselbe unzersetzt zu destilliren. Das Destillat erstarrte, und hatte den Schmelzpunkt 41—42° C.

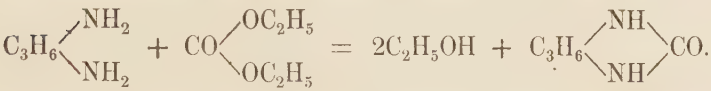
wurden durch Absaugen auf der Pumpe von der Mutterlauge getrennt. Durch Eindampfen der letzteren erzielte ich noch eine zweite Krystallisation. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol hatte der Körper den Schmelzpunkt 260°. Für die Analyse wurde er fein gepulvert 18 Stunden im Vacuum getrocknet. Dieselbe gab folgendes Resultat.

0,188 gr Substanz gaben 0,1355 gr Wasser und 0,332 gr Kohlensäure.

0,123 gr Substanz lieferten 29,5 ccm Stickstoff bei 11° C. und 741 mm Druck.

Gefunden.	Berechnet für $C_3H_6(NH)_2CO$
C. 48,1	48 pCt.
H. 8,0	8 „
N. 27,9	28 „

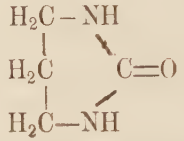
Es entsteht also der Harnstoff nach der Gleichung:



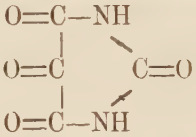
Der Trimethylenharnstoff destillirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt. Er ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer und in Aether nicht löslich. Aus der wässrigen Lösung wird er durch Alkalien in feinen Nädelchen abgeschieden. Beim Erkalten der heissen alkoholischen oder beim Verdunsten der wässrigen Lösung scheidet er sich in prachtvollen weissen Prismen ab, die durch den Augenschein von den Krystallen des gewöhnlichen Harnstoffs kaum zu unterscheiden sind. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt weder mit Silbernitrat noch mit Salpetersäure oder Oxalsäure einen Niederschlag.

Der Trimethylenharnstoff zeigt gegen die meisten chemischen Reagentien eine auffallende Beständigkeit, eine Eigenschaft, die in vollem Einklange steht mit den bisherigen Erfahrungen über die Beständigkeit von Körpern, die fünf- und sechsgliedrige Atomringe enthalten. Denn die Eigenschaften des Trimethylenharnstoffs, wie seine Zusammensetzung, deuten übereinstimmend darauf hin, dass in ihm ein geschlossener Ring von drei Kohlenstoffatomen und einem

Harnstoffrest enthalten ist, sodass ihm also die folgende Formel zukommt.



Er enthält also einen aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen (in der Meta-Stellung befindlich) bestehenden Ring, denselben der dem Alloxan zn Grunde liegt:



Es schien daher möglich, dass man durch Oxydation des Trimethylenharnstoffs zum Alloxan gelangen könne. Der Versuch, diese Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure zu bewerkstelligen, blieb indessen erfolglos; denn das Reactionsprodukt zeigte nicht im geringsten die so empfindliche Murexidreaction, durch welche man Alloxan und seine Abkömmlinge so leicht erkennen kann. Auch das bei Anwendung von Salpetersäure erhaltene Oxydationsprodukt zeigte die Murexidreaktion nicht.

Unerwartete Resultate ergab die

Oxydation des Trimethylenharnstoffs mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Man kocht 1 Thl. Harnstoff mit 4 Thl. Kaliumdichromat, 5 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 40 Thl. Wasser $2^1/_3$ 3 Stunden am Rückflusskühler. Die intensiv grün gefärbte Lösung wird dann auf dem Wasserbade auf $^1/_3 - ^1/_4$ des ursprünglichen Volumens eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung feine, weisse Blättchen ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit einigen Tropfen Wasser gewaschen werden. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen noch etwas mehr von der Substanz. Dieselbe wird in heissem Alkohol gelöst

und von dem geringen unlöslichen, anorganischen Rückstande abfiltrirt. Nachdem ein Theil des Alkohols wieder abdestillirt ist, scheidet sich der Körper beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen ab. Aus heissem Wasser krystallisirt das Oxydationsprodukt in Blättchen, die äusserlich der Parabansäure sehr gleichen, sich aber von dieser schon durch den hochliegenden Schmelzpunkt (275°) unterscheiden.

Die folgenden Analysen wurden mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt. Das Präparat zu 1) wurde erhalten wie oben angeführt, das zu 2) ebenso, und dann noch aus Methylalkohol umkrystallisirt, und das zu 3) noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, es bildete dann mikroskopische rhombische Blättchen, die meist federfahnenartig verwachsen waren. Alle drei Präparate wurden ungefähr 2 Stunden bei 100° getrocknet.

1) 0,123 gr Substanz gaben 0,0525 gr Wasser u. 0,1905 gr Kohlensäure.

0,1178 gr Substanz gaben 24,85 ccm Stickstoff bei 12° C. und 733 mm Druck.

2) 0,1178 gr Substanz gaben 0,0475 gr Wasser u. 0,178 gr Kohlensäure.

3) 0,2025 gr Substanz gaben 0,0774 gr Wasser u. 0,3170 gr Kohlensäure.

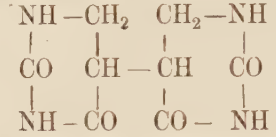
	Gefunden.			
	1.	2.	3.	
C.	42,2	42,9	42,6	pCt.
H.	4,75	4,67	4,24	„
N.	24,1	—	—	„

Berechnet für		
$CO(CH_2NH)_2CO$		
$C_4H_6N_2O_2$		$(C_4H_5N_2O_2)_2$
C.	42,1	42,4 pCt.
H.	5,26	4,42 „
N.	24,5	24,7 „

Wie die Analyse zeigt ist im Trimethylenharnstoff, dem man nach seiner Entstehung und seinen Eigenschaften doch kaum eine andere als die oben angegebene Formel geben

kann, jedenfalls nur eine Methylengruppe zu Carbonyl oxydirt.

Ob dabei gleichzeitig eine Condensation zweier Moleküle etwa in dem folgenden Sinne



stattgefunden hat, was das Resultat der Analysen wahrscheinlich macht, muss natürlich einstweilen ebenso unentschieden bleiben, wie die Frage, welche Methylengruppe resp. gruppen oxydirt wurden.

Da weder dieses noch andere, möglicher Weise entstehende Oxydationsprodukte bekannt sind, dagegen die aus dem ebenfalls nach unbekanntem Aethylenharnstoff entstehenden Oxydationsprodukte meist schon dargestellt sind, so stellte ich noch die folgenden Versuche an, in der Hoffnung aus der Analogie der Verbindungen auf die Constitution des oben beschriebenen Produktes schliessen zu können.

Aethylendiurethan.

Das für die folgenden Versuche nöthige Aethylendiamin stellte ich aus Aethylenbromid und wässrigem Ammoniak ganz nach den Angaben von Kraut[1]) dar. Doch habe ich niemals eine so reichliche Ausbeute erhalten wie derselbe in der unten genannten Abhandlung angiebt.

Den Angaben Krauts kann ich noch hinzufügen, dass das Aethylendiamin in einigermassen concentrirten Lösungen ebenfalls mit Kaliumwismuthjodid einen Niederschlag giebt, der sich besonders in der Kälte in prachtvollen, rothen Krystallen abscheidet.

Zur Darstellung des Urethans versetzt man eine klare, ätherisch-alkoholische Lösung des Diamins mit einer gleichen Lösung von Aethylchlorocarbonat, bis eben kein Niederschlag von Aethylendiaminhydrochlorat mehr entsteht. Die filtrirte

1) Kraut, Liebigs Annalen 212 pag. 251 u. ff.

Lösung wird durch Abdestilliren vom Aether und Alkohol befreit. Es hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Zur Reinigung wird der Körper im Vacuum (30 mm Druck) destillirt, wobei er gegen 230° übergeht, und schon in dem Kühlrohr wieder erstarrt. Das Urethan ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, schwerer in heissem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in schönen, weissen Nadeln wieder abscheidet. Nach dem Trocknen zeigen diese den Schmelzpunkt 112°. Unter Wasser schmelzen sie jedoch schon bedeutend unter der Siedetemperatur desselben.

Nachdem der Körper 18 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, lieferte er bei der Analyse folgende Zahlen.

0,2225 gr Substanz gaben 0,1534 gr Wasser und 0,383 gr Kohlensäure.

0,2795 gr Substanz gaben 32,5 ccm Stickstoff bei 7° und 747 mm Druck:

Gefunden.	Berechnet für $C_5H_4(NHCOOC_2H_5)_2$
C. 46,9	47,0 pCt.
H. 7,6	7,8 „
N. 13,8	13,7 „

Aethylenharnstoff.

Je ein Molekül Aethylendiamin und Aethylcarbonat wurden, wie beim Trimethylenharnstoff angegeben, erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr weisse Krystalle abgeschieden, deren Menge beim Stehen in einer Kältemischung noch zunahm. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, besonders in heissem; ebenso in Wasser, schwerer löslich sind sie in Aether; so gut wie unlöslich in Ligroïn; am besten lassen sie sich aus heissem Chloroform umkrystallisiren. So gereinigt zeigen sie den Schmelzpunkt 130 – 131°. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure lieferte die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen.

0,121 gr Substanz gaben 33,3 ccm Stickstoff bei 10° u. 741 mm Druck.

0,1975 gr Substanz gaben 0,1320 gr Wasser und 0,3015 gr Kohlensäure.

0,133 gr Substanz gaben 37,4 ccm Stickstoff bei 10° C. und 733 mm Druck.

	Gefunden.		Berechnet für $C_2H_4(NH)_2CO$
	I.	II.	
N.	32,1	32,4	32,5 pCt.
C.	—	41,6	41,9 „
H.	—	6,87	69,8 „

Die Stickstoffbestimmung I. wurde mit einer Substanz ausgeführt, die durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Ligroïn erhalten war.

Während, wie oben angegeben, der Trimethylenharnstoff, der einen Ring von sechs Atomen enthält, ein äusserst beständiger Körper ist, scheint der Aethylenharnstoff, bei dem der Ring nur aus fünf Atomen gebildet ist, ziemlich unbeständig zu sein. Erhitzt man zum Beispiel bei seiner Darstellung das Rohr auf 200°, so findet eine nicht unbedeutende Zersetzung unter Braunfärbung statt. Das aus Chloroform umkrystallisirte Produkt schmilzt nicht constant, ungefähr 10° höher als der reine Harnstoff und enthält bedeutend weniger Stickstoff als dieser.

Dieselbe Unbeständigkeit zeigt der Aethylenharnstoff auch gegen Oxydationsmittel. Es ist mir bisher nicht gelungen, unter den Oxydationsprodukten Parabansäure, Allantursäure oder Hydantoïn nachzuweisen, so dass ich also auch keinen Rückschluss auf die Constitution des aus dem Trimethylenharnstoff erhaltenen Oxydationsproduktes machen kann.